

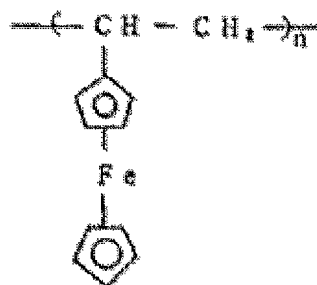
ELECTROCHROMIC DISPLAY ELEMENT

Patent number: JP63024225
Publication date: 1988-02-01
Inventor: YOKOYAMA KENICHI; UETANI YOSHIO
Applicant: HITACHI MAXELL
Classification:
 - international: **G09F9/30; G02F1/155; G02F1/17; G09F9/30; G02F1/01; (IPC1-7): G02F1/17; G09F9/30**
 - european:
Application number: JP19860167422 19860716
Priority number(s): JP19860167422 19860716

Report a data error here

Abstract of JP63024225

PURPOSE: To obtain an electrochromic display element having extremely superior response characteristics with respect to coloring and decoloring by forming a counter electrode substance layer contg. a metallocene polymer as the counter electrode substance. **CONSTITUTION:** A counter electrode substance layer contg. a metallocene polymer as the counter electrode substance is formed. The metallocene polymer used is obtd. by bonding metallocene, that is, a bis(cyclopentadienyl) complex salt $[(C_5H_5)_2M]$ as a side chain to the principal chain of a polymer. The complex salt consists of two cyclopentadiene rings and a transition metal. A typical example of the metallocene polymer is polyvinylferrocene having ferrocene $[(C_5H_5)_2Fe]$ as metallocene and represented by formula 1. Thus, the response characteristics of the resulting electrochromic display element with respect to coloring and decoloring are improved.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-24225

⑮ Int.Cl.⁴G 02 F 1/17
G 09 F 9/30

識別記号

1 0 4
3 8 2

庁内整理番号

7204-2H
H-6866-5C

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 エレクトロクロミック表示素子

⑰ 特 願 昭61-167422

⑱ 出 願 昭61(1986)7月16日

⑲ 発 明 者 横 山 賢 一 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内⑳ 発 明 者 植 谷 慶 雄 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内

㉑ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

㉒ 代 理 人 弁理士 祢宜元 邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

エレクトロクロミック表示素子

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも表示側が透光性である一対の基板と、表示側基板の内面に表示電極を介してエレクトロクロミック物質層を形成してなる表示極と、対向側基板の内面に対向電極を介して対極物質層を形成してなる対向極と、これら両極間に封入された電解液とを有するエレクトロクロミック表示素子において、上記の対極物質層がメタロセンポリマーを対極物質として含むことを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

(2) メタロセンポリマーがポリビニルフェロセンである特許請求の範囲第(1)項記載のエレクトロクロミック表示素子。

(3) 対極物質層がメタロセンポリマーと導電性粒子とを含んでなる特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載のエレクトロクロミック表示素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

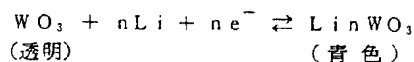
この発明は各種ディスプレイなどに利用されるエレクトロクロミック表示素子に関する。

〔従来の技術〕

この種の表示素子の代表的なものとして、一対の透光性基板の一方の内面側に透明電極膜からなる表示電極を介してエレクトロクロミック物質層を形成して所要パターンを構成するセグメントに分画された表示極とし、他方の基板の内面に対向電極を介して対極物質層を設けて対向極とし、対向配置した両基板の上記両極間に電解液を封入したものである。

このような表示素子においては、上記対向電極を共通電極として所要のセグメントに対応する表示電極に電圧を印加することにより、エレクトロクロミック物質と対極物質との電解液を介した反応物質の着色変化で表示がなされるものである。たとえばエレクトロクロミック物質として青色表示の酸化タングステン(WO_3)を用い、電解液がリチウム塩を非水系溶媒に溶解させたものであると

き、つぎの反応に基づいて青色表示が可能となる。



この着色変化において、対極物質としてはエレクトロクロミック物質に対して着色時に有効に電子を供給できかつ消色時に有効に授与しうる酸化還元性物質が選択され、従来ではタングステン酸鉄や酸化タングステン、二酸化マンガンなどのほか、活性炭素繊維などが好適なものとして用いられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかるに、上記従来の対極物質を用いてなるエレクトロクロミック表示素子は、これに電圧を印加したときに流れる電気量、つまり注入電気量が小さく、このためたとえ所要の着色度とするのに必要な注入電気量を得るためには印加電圧を高くしてかつその印加時間を長くしなければならないなど、着消色の応答特性に劣るという問題があった。

したがって、この発明は、上記問題点の解消さ

れた注入電気量が大きくて着消色の応答特性に非常にすぐれるエレクトロクロミック表示素子を提供することを目的としている。

〔問題点を解決するための手段〕

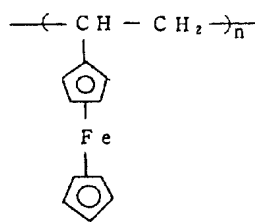
この発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、可逆的な反応挙動を示すレドックスポリマーの一種として知られるメタロセンポリマーをこの種表示素子の対極物質として用いたときには、注入電気量が大きくて着消色の応答特性に非常にすぐれるエレクトロクロミック表示素子が得られるものであることを知り、この発明を完成するに至った。

すなわち、この発明は、少なくとも表示側が透光性である一対の基板と、表示側基板の内面に表示電極を介してエレクトロクロミック物質層を形成してなる表示極と、対向側基板の内面に対向電極を介して対極物質層を形成してなる対向極と、これら両極間に封入された電解液とを有するエレクトロクロミック表示素子において、上記の対極物質層がメタロセンポリマーを対極物質として含

むことを特徴とするエレクトロクロミック表示素子に係るものである。

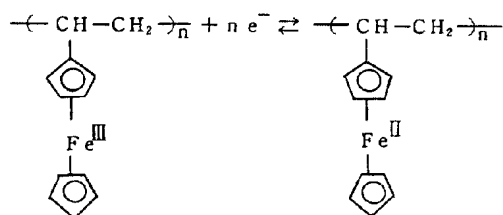
〔発明の構成・作用〕

この発明において用いられるメタロセンポリマーとは、ポリマー主鎖に対してメタロセン、つまりシクロペンタジエン環2個と各種遷移金属とで構成されるビスシクロペンタジエニル錯塩〔(C₅H₅)₂M〕が側鎖として結合してなるものであり、その代表的なものとして上記メタロセンがフェロセン〔(C₅H₅)₂Fe〕からなる下記の式にて表わされるポリビニルフェロセンがある。



このようなメタロセンポリマーは、たとえば下記の酸化還元反応にて表わされるように、側鎖であるメタロセン部で電子の授受による可逆的な反

応挙動を示す。この発明では、上記性質に着目して、この種のポリマーをエレクトロクロミック表示素子の対極物質として応用してみたところ、着消色の応答特性の向上に寄与する大きな注入電気量が得られることを見出したものである。この理由については必ずしも明らかとはいえないが、この種のポリマーを対極物質として用いた対向極はその分極が小さく、定電圧印加時に平坦な電位を示して電流減少を誘発するおそれのないすぐれた電気特性を発揮するためであると推測される。



上記のメタロセンポリマーには、ポリマー主鎖に対して側鎖として結合するメタロセンが前記フェロセンのほかチタノセン〔(C₅H₅)₂Ti〕、バナジノセン〔(C₅H₅)₂V〕、クロモセン〔(C₅H₅)₂Cr〕、

マンガンセン $[(C_5H_5)_2Mn]$ 、コバルトセン $[(C_5H_5)_2Co]$ 、ニッケロセン $[(C_5H_5)_2Ni]$ 、ルテノセン $[(C_5H_5)_2Ru]$ であるものや、これらメタロセンの誘導体、たとえばアセチルフエロセン、ビス(ジフェニルフオスフィノシクロペンタジエニル)コバルトなどであるものが包含され、またポリマー主鎖が前記ポリビニルフエロセンのそれとは異なるものなども含まれる。これらのポリマーの多くは昇華性であり、また水に不溶であるが、アルコール、エーテル、ベンゼンなどの溶媒に可溶である。

このようなメタロセンポリマーは、ポリマー主鎖を構成させる各種の重合性モノマーに前記の如きメタロセンを付加させてなるメタロセン含有モノマー、たとえば前記ポリビニルフエロセンではビニルフエロセンを適宜の手段で重合させるなどの方法で合成することができ、市販品としても入手可能である。

この発明において上記したメタロセンポリマーを対極物質として含む対極物質層を形成するには、

してなるこの発明に係るエレクトロクロミック表示素子の一例を示したものである。

図中、1はガラスなどの透光性材料からなる表示側基板、2は上記同様の透光性材料または非透光性材料からなる対向側基板、3は上記両基板1、2間の周辺部に介在させたガラスやポリエステル樹脂などからなるスペーサである。4は表示側基板1の内面に真空蒸着、スパッタ法、イオンプレーティング法などの薄膜形成手段によつて形成されたインジウムスズ複合酸化物(以下、ITOという)などの透明性導電材料からなる厚みが $1,000 \sim 3,500 \text{ \AA}$ 程度の表示電極4aとこの上に上記同様の手段にて形成された厚みが $1,500 \sim 8,000 \text{ \AA}$ 程度の酸化タングステン(WO_3)薄膜などからなるエレクトロクロミック物質層4bとで構成される所定パターンの表示極である。5は表示電極4aの露呈表面を覆う SiO_2 などの保護膜である。

6は対向側基板2の内面に形成された厚みが $2,000 \sim 5,000 \text{ \AA}$ 程度の対向電極6aとこの上

対向側基板に設けられた対向電極上に上記ポリマーを適宜の溶媒に溶解させてなる溶液を塗布し乾燥すればよい。このとき、上記溶液中にカーボン粒子などの導電性粒子を上記ポリマーとの合計量中0.1～10重量%となるように添加して、形成される対極物質層中に上記ポリマーとともに上記粒子が含有されるようにするのが好ましい。上記ポリマー単独では充分な導電性を得にくいためである。

対極物質層中にメタロセンポリマーとともに導電性粒子を含ませる場合、上記ポリマーが対極物質の役割を果たすとともに上記粒子のバインダの役割をも果たすため、非常に好都合である。なお、このような導電性粒子を含む対極物質層を形成する他の方法として、メタロセンポリマーと導電性粒子とを前記同様の割合で混合し、これを対向側基板の対向電極上にシート状にプレス成形する方法などを採用しても差し支えない。

第1図は、上記の如くして形成されるメタロセンポリマーを対極物質として含む対極物質層を有

に前記の如く形成されたメタロセンポリマーを対極物質として含む厚みが $0.1 \sim 1.0 \text{ mm}$ 程度の対極物質層6bとで構成される対向極であり、上記の対向電極6aは、対向側基板2の内面全面に、前記表示電極4aと同様の透明性導電材料を被着させるか、あるいは金、白金などの貴金属やこれらと他の金属との合金などからなる箔状物を圧着ないし接着することにより形成されたものである。

7は上記の対向極6と表示極4との間に設けられた背景材で、対向極6を隠蔽してそれ自身の色調を表示の背景とするものであり、二酸化チタンなどの顔料とポリテトラフルオロエチレン粉末との混合物のシート状成形物を対向極6上に貼着するか、あるいは顔料と電解液とのゲル体をスクリーン印刷法などで塗着することにより、形成される。

8は表示側基板1の側縁部に固着された表示極側のリード端子、9は上記同様に固着された対向極側のリード端子、10は対向極側のリード端子9と対向電極6aとを電気的に接続する銀ペース

トなどで形成した導電層である。11は表示極4と対向極6との間にスペーサ3によつて封入された電解液であり、 LiClO_4 などのリチウム塩をプロピレンカーボネートの如き非水系溶媒に溶解させ、必要に応じて少量の水を添加してなるものが用いられる。

このように構成されるこの発明に係るエレクトロクロミック表示素子は、リード端子8,9を介して表示極4と対向極6との間に所要の電圧を印加することにより、エレクトロクロミック物質と対極物質との電解液を介した反応物質の着色変化、たとえば青色変化により、表示側基板1の表面に所望のパターンが表示される。そして、その際上記対極物質が注入電気量の増大に寄与するメタロセンポリマーからなるため、上記表示の応答特性に非常にすぐれたものとなる。また、この応答特性の良さは消色時においても同様であり、上記とは逆の電圧を印加することによつて、速やかに消色することが可能である。

[発明の効果]

明ガラス製の対向側基板の一面に、厚さ $2,000 \text{ \AA}$ のITO薄膜からなる対向電極を真空蒸着法により形成し、この上にポリビニルフェロセン 10 g をベンゼン 1 l に溶解させこれに黒鉛粉末 10 g を分散させてなる分散液を乾燥厚みが $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ となるようにスクリーン印刷したのち、 100°C で4時間加熱乾燥することにより対極物質層を形成して対向極とした。

そして、上記の両基板を、表示極と対向極とが向かい合う形で、かつ両極間に二酸化チタン顔料とポリテトラフルオロエチレン粉末との混合物の厚さ 0.4 mm のシート状成形物(住友電気工業社製の商品名ポアロン)からなる背景材を介在させ、さらに周辺部に厚さ 0.5 mm のポリエステル樹脂製環状スペーサを介在させて対向配置し、エポキシ系接着剤にて密着封止するとともに、内部に 1 mol/l の LiClO_4 を溶解させたプロピレンカーボネートに $1 \text{ 体積}\%$ の純水を添加してなる電解液 4 ml を封入した。最後に、リード端子の取り付けと銀ペースト塗布による導電層の形成を行い、第1

以上のように、この発明においては、対極物質としてメタロセンポリマーを用いたことにより、注入電気量が大きくて、低い印加電圧でしかも短時間に着消色することが可能な応答特性に非常にすぐれるエレクトロクロミック表示素子を提供することができる。

[実施例]

以下に、この発明の実施例を比較例とともに記述してより具体的に説明する。

実施例

縦 170 mm 、横 50 mm 、厚さ 1.0 mm の透明ガラス製の表示側基板の一面に、厚さ $2,000 \text{ \AA}$ のITO薄膜からなる所定パターンの表示電極とこの上に数字表示用の8字形パターンとされた厚さ $3,000 \text{ \AA}$ の酸化タングステン薄膜からなるエレクトロクロミック物質層とを、それぞれ真空蒸着法にて形成するとともに、基板および表示電極の露出面に厚さ $3,000 \text{ \AA}$ の SiO_2 保護膜を設けて表示極とした。

一方、縦 170 mm 、横 50 mm 、厚さ 1.0 mm の透

図に示す構成のこの発明に係るエレクトロクロミック表示素子を得た。

比較例

実施例と同様構成とされた対向側基板の対向電極上に、タングステン酸鉄 100 g とカーボンペースト(徳力社製の商品名RP-10;フェノールノボラック型エポキシ樹脂とカーボン粒子とを含むペースト) 100 g とからなるペースト状物を、加熱硬化後の厚みが $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、 150°C で4時間加熱硬化させることにより対極物質層を形成して対向極とした。この対向極を用いた以外は、実施例と同様にして比較用のエレクトロクロミック表示素子を作製した。

上記実施例および比較例に係る各表示素子の性能試験として、表示極と対向極との間に実施例の素子では 1.3 V の電圧を、比較例の素子では 1.6 V の電圧を、それぞれ印加し、そのときに流れる電気量つまり注入電気量と電圧印加時間との関係を調べた。結果は第2図の曲線-a(実施例)、同b(比較例)にて示されるとおりであつた。

第2図の結果から明らかなように、この発明に係るエレクトロクロミック表示素子は、比較例の従来の表示素子に比し、低い印加電圧でかつ短時間に大きな注入電気量が得られており、応答特性に非常にすぐれたものであることが判る。

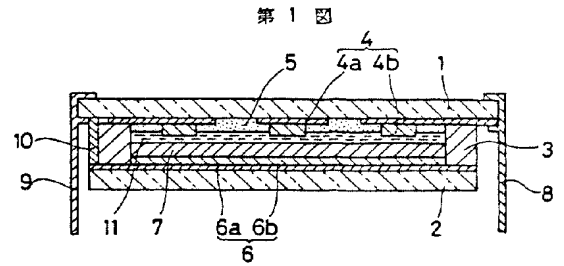
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明に係るエレクトロクロミック表示素子の一例を示す断面図、第2図は実施例および比較例のエレクトロクロミック表示素子についての注入電気量と電圧印加時間との関係を示す特性図である。

1…表示側基板、2…対向側基板、4a…表示電極、4b…エレクトロクロミック物質層、4…表示極、6a…対向電極、6b…対極物質層、6…対向極、11…電解液

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 弥宜元 邦夫



1: 表示側基板
2: 対向側基板
4a: 表示電極
4b: エレクトロクロミック物質層
4: 表示極
6a: 対向電極
6b: 対極物質層
6: 対向極
11: 電解液

第2図

